

Detergent tablets, especially for use in domestic washing machines, contain anhydrous effervescent granules for rapid disintegration**Patent number:** DE19847283**Publication date:** 2000-04-20**Inventor:** LIETZMANN ANDREAS (DE); SEMRAU MARKUS (DE);
BLOCK CHRISTIAN (DE); BOECKER MONIKA (DE);
SCHNEPP-HENTRICH KATHRIN (DE)**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)**Classification:**- **international:** C11D17/00; C11D1/83- **european:** C11D3/10, C11D3/00B10, C11D3/20E, C11D17/00H8T**Application number:** DE19981047283 19981014**Priority number(s):** DE19981047283 19981014**Also published as:**

WO0022085 (A1)



EP1123378 (A1)



EP1123378 (B1)

Abstract of DE19847283

Detergent tablets consisting of compressed particulate ingredients contain anhydrous effervescent granules. An independent claim is also included for the production of detergent tablets by: (a) preparing effervescent granules by anhydrous granulation; (b) mixing the granules with other detergent ingredients; and (c) compressing the mixture.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 47 283 A 1**

Int. Cl.⁷:
C 11 D 17/00
C 11 D 1/83

DE 198 47 283 A 1

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Block, Christian, Dr., 50733 Köln, DE; Böcker,
Monika, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Lietzmann,
Andreas, 40231 Düsseldorf, DE; Semrau, Markus,
Dr., 24644 Timmaspe, DE; Schnepf-Hentrich,
Kathrin, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit wasserfrei granuliertem Brausesystem

⑤5 Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit kurzen Zerfallszeiten bei hohen Härten lassen sich erhalten, wenn ein wasserfrei granuliertes Brausesystem in ihnen enthalten ist. Im erfundungsgemäßen Verfahren wird ein Brausesystem durch wasserfreie Granulation hergestellt, mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem zu verpressenden Vorgemisch abgemischt und nachfolgend verpreßt. Die Herstellung des Brausesystems erfolgt vorzugsweise durch Preßagglomeration, vorzugsweise Walzenkompaktierung, eines Gemisches eines oder mehrerer Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) mit einem oder mehreren Acidifizierungsmittel(n).

DE 198 47 283 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der kompakten Formkörper, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Solche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfassen beispielsweise Waschmittelformkörper

5 für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper oder Fleckensalztabletten. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine eingesetzt und kurz als Waschmittabletten bezeichnet werden.

10 Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulvelförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d. h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanz im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtröhre eingespült zu werden.

15 Zur Überwindung der Dichotomie zwischen Härte, d. h. Transport- und Handhabungsstabilität, und leichtem Zerfall der Formkörper sind im Stand der Technik viele Lösungsansätze entwickelt worden. Ein insbesondere aus der Pharmazie bekannte und auf das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ausgedehnter Ansatz ist die Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel, die den Zutritt von Wasser erleichtern oder bei Zutritt von Wasser quellen bzw. gasentwickelnd oder in anderer Form desintegrierend wirken. Andere Lösungsvorschläge aus der Patentliteratur beschreiben die Verpressung von Vorgemischten bestimmter Teilchengrößen, die Trennung einzelner Inhaltsstoffe von bestimmten anderen Inhaltsstoffen sowie die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder des gesamten Formkörpers mit Bindemitteln.

20 Der Einsatz von Brausesystemen – auch in Kombination mit anderen Desintegrationshilfsmitteln – ist dabei ein Ansatz, der auch für das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper beschrieben wurde. So offenbart die WO 87/02052 (Ockhuizen et al.) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die ein Brausesystem enthalten. Die in dieser Schrift offenbarten Formkörper enthalten 2 bis 6 Gew.-% Waschmittelkonzentrat sowie 40 bis 60 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und 33 bis 53 Gew.-% fester organischer Säure, vorzugsweise Citronensäure. Die Mengen an waschaktiver Substanz, die in dieser Schrift offenbart werden, sind für Anwendungen bei der Textilwäsche allerdings deutlich zu gering.

25 Wasch- und Reinigungsmittel-Brausetabletten werden in der DE 35 35 516 (Bucher) beschrieben. Diese Tabletten enthalten 2 bis 6 Gew.-% eines Tensids, 40 bis 60 Gew.-% Hydrogencarbonat, 33 bis 53 Gew.-% einer festen organischen Säure (insbesondere eine 2 : 3-Mischung aus Citronen- und Weinsäure), 1,5 bis 2,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon sowie zusätzlich kolloidales Siliciumdioxid. Diese Tabletten stellen allerdings keine Textilwaschmittel dar, sondern weisen als bevorzugte Anwendungsbiete die Scheibenwaschanlage von Kraftfahrzeugen bzw. die Bodenwischpflege auf.

30 Ein Verfahren zur Herstellung eines Cogranulats, das in Reinigungsmitteltabletten eingesetzt werden kann, wird in der WO 98/14548 (Schmitz) beschrieben. Hierbei wird eine Citronensäurelösung auf ein im Mischer bewegtes Feststoffbett aus Soda gegeben, um so Granulate zu erzeugen, die Natriumhydrogencarbonat, Natriumcitrat und einen Anteil Restsoda enthalten. Das in dieser Schrift offenbarte Verfahren liefert weder ein Brausesystem, noch wird die Granulation wasserfrei durchgeführt.

35 In der älteren deutschen Patentanmeldung DE 197 22 832.1 (Henkel KGaA) werden Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper offenbart, die Tensid(e), Builder sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile enthalten. Als Desintegrationshilfsmittel enthalten die hier offenbarten Formkörper 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer quellfähiger, wasserunlöslicher Desintegrationshilfsmittel und 3 bis 60 Gew.-% eines gasentwickelnden Brausesystems, wobei das quellfähige Mittel bzw. die Komponenten des Brausesystems sowohl mit anderen Inhaltsstoffen des Wasch- und Reinigungsmittels compoundiert als auch separat zugemischt sein können. Angaben zu einem cogranulierten Brausesystem oder zur wasserfreien Herstellung von Brausegranulaten sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

40 Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Formkörper bereitzustellen, die sich bei vorgegebener Härte durch kurze Zerfallszeiten auszeichnen und sich somit auch über die Einspülkammer haushaltssüdlicher Waschmaschinen dosieren lassen. Dabei sollte zusätzlich ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung solcher vor teilhaften Formkörper bereitgestellt werden.

45 Beim Einsatz von Brausesystemen ist man geneigt zu glauben, daß insbesondere ein feinteiliges Brausesystem zu besonders guten Ergebnissen führt, weil einerseits eine homogene Verteilung über den gesamten Formkörper erreicht wird und andererseits eine große Reaktionsoberfläche zur Verfügung steht. Überraschenderweise wurde nun aber gefunden, daß ein gröber teiliges Granulat, das durch wasserfreie Granulation aus den Inhaltsstoffen des Brausesystems erhalten werden kann, Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper deutlich bessere Tablettenzerfallszeiten verleiht.

50 Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, die ein wasserfrei granuliertes Brausesystem enthalten.

Ein Brausesystem besteht generell aus zwei Komponenten, die bei Zutritt von Wasser miteinander unter Freisetzung eines oder mehrerer Gase reagieren können. Obwohl es hier eine Vielzahl technischer Möglichkeiten gibt, sind Brausesysteme auf der Basis von Carbonaten bzw. Hydrogencarbonaten in Mischung mit sauren Komponenten (sogenannten

Acidifizierungsmitteln) am weitesten verbreitet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Inhaltsstoffe des Brausesystems zu einem Cogranulat verarbeitet, wobei auf ein wasserfreies Granulationsverfahren zurückgegriffen wird. Die erhaltenen Brausegranulate verleihen den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformköpern im Vergleich zum Einsatz der Rohstoffe alleine vorteilhafte Eigenschaften. Je nach Verwendungszweck enthalten die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformköper das wasserfrei granulierte Brausesystem in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Formkörper.

Das erfundungsgemäß in den Wasch- und Reinigungsmittelformköpern enthaltene wasserfrei granulierte Brausesystem wird bevorzugt in größerer Form eingesetzt. Obwohl man vermuten könnte, daß eine staubfeine Einarbeitung wegen der homogeneren Verteilung und der höheren Reaktionsoberfläche zu besseren Ergebnissen führt, hat es sich gezeigt, daß das Überschreiten einer bestimmten Partikelgröße die Zerfallszeiten bei gewünschter Härte weiter minimiert. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformköper sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge der Teilchen des wasserfrei granulierten Brausesystems Teilchengrößen oberhalb 600 µm aufweisen.

Wie oben bereits erwähnt bestehen Brausesysteme zumeist aus Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten und sauren Komponenten (Acidifizierungsmitteln), die geeignet sind, Kohlendioxid aus ihnen freizusetzen. Bei den Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Alkalimetallsalze und unter ihnen die Natriumsalze besonders bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse oder aus ökonomischen bevorzugt sein.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalosalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetaldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformköper, die als wasserfrei granuliertes Brausesystem ein Granulat aus Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en) mit Acidifizierungsmittel(n) im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 9 bis 9 : 1, enthalten.

Es ist erfundungsgemäß auch möglich, die Bestandteile des Brausesystems (Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) und Acidifizierungsmittel) mit anderen Rohstoffen zu granulieren und durch Mahl- und Sieboperationen auf das erforderliche Partikelspektrum einzustellen. Erfundungsgemäß sind demnach auch Compounds einsetzbar, die zu mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf das Compound, aus den Bestandteilen des Brausesystems bestehen, wobei diese Compounds dann ebenfalls dem erfundungsgemäßen Kriterium entsprechen, d. h. wasserfrei granuliert sein müssen. Vorzugsweise gilt auch für die genannten einsetzbaren Brausesystem-Compounds mit mindestens 60 Gew.-% Brausesystem die oben als bevorzugt genannte Teilchengrößeverteilung. Es sind also auch bei Einsatz der genannten Compounds Wasch- und Reinigungsmittelformköper bevorzugt, die wasserfrei granulierte, Brausesystem-haltige Compounds enthalten, welche mindestens 60 Gew.-% Brausesystem (Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) und Acidifizierungsmittel), jeweils bezogen auf das Gewicht des Compounds, enthalten, wobei vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge der Compounds Teilchengrößen oberhalb 600 µm aufweisen.

Um den Zerfall der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformköper noch weiter zu erleichtern, ist es möglich, weitere Desintegrationshilfsmittel in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten noch weiter zu verkürzen.

Als bevorzugte zusätzliche Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformköper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Cellulosester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine größere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformköper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls co-granulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen

Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granulärer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörperegewicht.

10 Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

15 Technisch möglich ist auch die Beschichtung des Formkörpers, mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht. Solche beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können durch Aufsprühen einer Schmelze oder Lösung des Coatingmaterials auf den Formkörper oder Eintauchen des Formkörpers in die Schmelze oder Lösung hergestellt werden. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper allerdings nicht mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht, beschichtet.

20 Durch den erfindungsgemäßen Einsatz des wasserfrei granulierten Brausesystems und optional durch den Einsatz von weiteren Desintegrationshilfsmitteln unterstützt (siehe oben), lassen sich erfindungsgemäß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellen, welche bei hohen Härten in Wasser äußerst schnell in ihre Bestandteile zerfallen. Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die in Wasser bei 30°C in weniger als 60 Sekunden vollständig in ihre Sekundärpartikel zerfallen, welche so klein sind, daß sie sich über die Einspülkammer einer haushaltsüblichen Waschmaschine einspülen lassen.

25 Neben dem erfindungsgemäß eingesetzten wasserfrei granulierten Brausesystem und optional einzusetzenden weiteren Desintegrationshilfsmitteln enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, insbesondere aus den Gruppen der Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw. Diese Stoffe werden weiter unten beschrieben.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, das die Schritte

35 a) Herstellung eines Brausesystems durch wasserfreie Granulation,
 b) Abmischen des in Schritt a) hergestellten Granulats mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem zu verpressenden Vorgemisch,
 c) Verpressen zu Formkörpern

40 umfaßt.
 Der erste Verfahrensschritt ist dabei die Herstellung eines wasserfrei granulierten Brausesystems, dessen Anwesenheit den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern die vorteilhaften Eigenschaften verleiht. Üblicherweise werden in Granulationsverfahren feinteilige Feststoffe unter Zugabe von Granulationshilfsmitteln (sogenannten 45 Granulierflüssigkeiten) und unter Einwirkung der mechanischen Energie der Mischerwerkzeuge in gröbere Partikel überführt, wobei die Granulierflüssigkeit Flüssigkeitsbrücken zwischen den Einzelpartikeln bildet und so zur Bildung von Agglomeraten mit "Himbeerstruktur"beiträgt. Oft werden als Granulationsflüssigkeit Wasser oder wässrige Lösungen eingesetzt, was im erfindungsgemäßen Verfahren ausdrücklich vermieden werden soll, um eine verfrühte Reaktion der Bestandteile des Brausesystems zu vermeiden.

50 Zur Durchführung von Verfahrensschritt a) eignen sich also herkömmliche Granulationsverfahren, bei denen andere Granulationsflüssigkeiten als Wasser eingesetzt werden. Hierzu sind beispielsweise flüssige Niotenside, Polyethylenglycole oder andere organische Lösungsmittel geeignet. Nachteilig ist an dieser Verfahrensführung, daß das wasserfrei granulierte Brausegranulat neben den Bestandteilen Carbonat bzw. Hydrogencarbonat und Acidifizierungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthält, die nichts zur Brausewirkung beitragen bzw. diese gegebenenfalls sogar abschwächen.

55 Es ist deshalb im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, die Bestandteile des Brausesystems trocken miteinander zu vermischen und einer Preßagglomeration zu unterwerfen. Der Preßagglomerationsvorgang, dem das Gemisch aus den Komponenten des Brausesystems unterworfen wird, kann dabei in verschiedenen Apparaten realisiert werden. Je nach dem Typ des verwendeten Agglomerators werden unterschiedliche Preßagglomerationenverfahren unterschieden. Die drei häufigsten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Preßagglomerationenverfahren 60 sind dabei die Extrusion, das Walzenpressen bzw. kompaktieren und das Lochpressen (Pelletieren), so daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationenvorgänge Extrusions-, Walzenkompaktierungs- und Pelletierungsvorgänge sind.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß das Gemisch aus den Komponenten des Brausesystems unter Druck verdichtet wird und die einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen.

65 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das Gemisch aus den Komponenten des Brausesystems

gezielt zwischen zwei glatte oder mit Rillen und Tiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpfenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpfen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Brausegranulate vorgegeben werden können. Das Schülpfenband wird nachfolgend durch eine Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt werden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfundungsgemäße Verfahren mittels einer Pelletierung durchgeführt. Hierbei wird das Gemisch aus den Komponenten des Brausesystems auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagsvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepresst wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 16 842 (Schlüter GmbH) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemisches realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemisches einzustellen.

Die Granulierfähigkeit des Brausesystems kann durch Hilfsstoffe eingestellt bzw. verbessert werden. Hierzu können sämtliche in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Rohstoffe zum Einsatz kommen, wobei Fettalkoholethoxylate mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgraden, Polyethylenglycole oder Paraffine bevorzugt sind.

In besonders bevorzugten Verfahren wird/werden in Verfahrensschritt a) ein oder mehrere Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) mit einem oder mehreren Acidifizierungsmittel(n) trocken miteinander vermischt und einer Preßagglomeration, vorzugsweise einer Walzenkompaktierung, unterworfen.

Wie bereits bei den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper beschrieben, sind auch beim erfundungsgemäßen Verfahren bestimmte Gewichtsverhältnisse zwischen den einzelnen Komponenten des Brausesystems besonders vorteilhaft. So sind Verfahren bevorzugt, bei denen das oder die Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) mit dem oder den Acidifizierungsmittel(n) im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 9 bis 9 : 1, vermischt und preßagglomeriert werden.

Analog wie vorstehend ausgeführt werden auch beim erfundungsgemäßen Verfahren als Carbonate und/oder Hydrogencarbonate die Alkalimetallsalze, vorzugsweise die Natriumsalze eingesetzt, wobei Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat besonders bevorzugt sind. Als Acidifizierungsmittel werden vorzugsweise ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der bei Raumtemperatur festen organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren eingesetzt, wobei Citronensäure besonders bevorzugt ist. Bezuglich weiterer einsetzbarer Acidifizierungsmittel sei auf die obigen Ausführungen verwiesen. Auch die Teilchengrößen des wasserfrei granulierten Brausesystems sowie die Mengen, in denen das wasserfrei granulierte Brausesystem im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind den oben genannten Angaben völlig analog. So weisen in bevorzugten Verfahren mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge des in Schritt a) hergestellten Brausesystems Teilchengrößen oberhalb 600 µm auf. Weiter bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) hergestellte Brausegranulat 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemisches ausmacht.

Wie bereits oben erwähnt, enthalten die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper neben dem wasserfrei granulierten Brausesystem weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In bevorzugten erfundungsgemäßen Verfahren wird das in Schritt a) hergestellte Brausegranulat in Schritt b) mit mindestens einem tensidhaltigem Granulat zu einem zu verpressenden Vorgemisch mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l, vereinigt.

Die Herstellung der tensidhaltigen Granulat kann dabei durch übliche technische Granulationsverfahren wie Kompaktierung, Extrusion, Mischergranulation, Pelletierung oder Wirbelschichtgranulation erfolgen. Es ist dabei für die späteren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht aufweist, das dem üblicher Kompaktwaschmittel nahe kommt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Das tensidhaltige Granulat genügt in bevorzugten Verfahrensvarianten ebenfalls bestimmten Teilchengrößenkriterien. So sind erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist.

Neben den Aktivsubstanzen (anionische und/oder nichtionische und/oder kationische und/oder amphotere Tenside) enthalten die Tensidgranulat vorzugsweise noch Trägerstoffe, die besonders bevorzugt aus der Gruppe der Gerüststoffe stammen. Besonders vorteilhafte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und Gesamt-Tensidgehalte von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 25 Gew.-%, aufweist.

Zur Entfaltung der Waschleistung enthalten die Tensidgranulate grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom

- 5 Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxylalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen
- 10 werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfocettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

- 15 Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.
- 20 Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

- 25 Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der $C_{12-C_{18}}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $C_{10-C_{20}}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauprofil besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die $C_{12-C_{16}}$ -Alkylsulfate und $C_{12-C_{15}}$ -Alkylsulfate sowie $C_{14-C_{15}}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

- 30 Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder $C_{12-C_{18}}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

- 35 Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfonylbersteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfonylbersteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfonylbersteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbersteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

- 40 Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

- 45 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% uns insbesondere 10 bis 20 Gew.-% anionische Tensid(e), jeweils bezogen auf das Formkörpereigengewicht, enthalten.

- 50 Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenen Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Formkörpereigengewicht, enthalten.

- 55 Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.
- 60 Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid
- 65

oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxyierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_n, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Formkörper an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

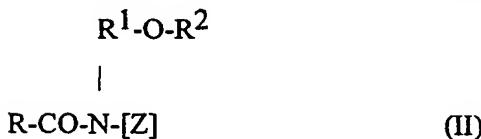
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminioxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

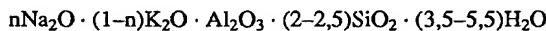
Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, die erfundungsgemäß innerhalb eines bestimmten Teilchengrößenbereichs eingesetzten Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate. Die genannten Gerüststoffe können auch in tensidfreien Formkörpern eingesetzt werden, so daß es erfundungsgemäß möglich ist, Formkörper herzustellen, die zur Wasserenthärtung oder als Bleichmitteltabletten eingesetzt werden können. Bevorzugte Verfahren setzen allerdings Tensidgranulate ein, die neben Tensid(en) als Trägerstoff Gerüststoff(e) enthalten.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel NaMSi_xO_{2x+1} · H₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na₂Si₂O₅ · yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in

der internationalen Patentanmeldung DE-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen werden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwascene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonäsuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Zusätzlich zum Tensidgranulat und dem wasserfrei granulierten Brausesystem kann das zu verpressende Vorgemisch im erfindungsgemäßen Verfahren weitere Inhaltsstoffe enthalten. In bevorzugten Verfahren enthält das Vorgemisch zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Vorgemisches.

In weiter bevorzugten Verfahren enthält das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind.

Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxsäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoësäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxsäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], ω -Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyzelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decylperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise he-

terocyclische N-Brom- und N-Chloride, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantholin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidinasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfundungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfundungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymeren.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbensulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholin-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen.

Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z. B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxylethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfundungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich bei-

spielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgenüllt sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Täbletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperfürsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemisches erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemisches. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weggefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizontisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizontisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizontisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhrseinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabellen herstellbar, die einen zwiebelschalartenigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabellen die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausgerüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung er-

faßt dabei die Darbietungsform von Tabletten bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wässrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylindrischer Formkörper kann über die Maßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Beispiele

Durch Granulation in einem 50-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurde ein tensidhaltiges Granulat (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) hergestellt, das als Basis für ein teilchenförmiges Vorgemisch verwendet wurde. Im Anschluß an die Granulation wurden die Granulate in einer Wirbelschichtapparatur der Firma Glatt bei einer Zulufttemperatur von 60°C über einen Zeitraum von 30 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurden Feinanteile < 0,4 mm und Grobkornanteile > 1,6 mm abgesiebt.

Durch Abmischung des tensidhaltigen Granulats mit Bleichmittel, Bleichaktivator sowie weiteren Aufbereitungskomponenten wurde ein tabletterfähiges Vorgemisch hergestellt. Als weitere Aufbereitungskomponente wurde ein Brause-System in das Vorgemisch inkorporiert, das im Falle der erfundungsgemäßen Formkörper E1 und E2 in Form eines homogenen Co-Granulats und bei den Vergleichsbeispielen V1 und V2 in Form eines Gemisches der beiden feinteiligen Pulver vorlag.

DE 198 47 283 A 1

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen einzusetzenden Brausegranulate wurden Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Citronensäure trocken vermischt (siehe Tabelle 3) und auf einer Kompaktierwalze vom Typ Alexanderwerk zu einer Schülppe kompaktiert. Anschließend erfolgte die Vermahlung der Schülppe auf einem Siebgranulator. Die vermahlene Schülppe wurde zwischen 0,6 und 1,6 mm abgesiebt. Das Brausesystem wurde zu jeweils zu 5 Gew.-% dem zu verpressenden Vorgemisch zugegeben, wonach in einer Korsch-Exzenterpresse die Verpressung der Vorgemische zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) erfolgte. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils zwei Serien von Formkörpern erhalten wurden (E1, E1', E2, E2' bzw. V1, V1' und V2, V2'), die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der Formkörper) zeigt Tabelle 2, die Zusammensetzung und Teilchengrößenverteilung der zugesetzten Brausesysteme ist in Tabelle 3 angegeben, die Teilchengrößenverteilung der übrigen Aufbereitungskomponenten zeigt Tabelle 4.

Tabelle 1

Zusammensetzung des Tensidgranulats [Gew.-%]

15	C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	18,4
20	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	4,9
25	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	4,9
30	Seife	1,6
35	optischer Aufheller	0,3
40	Natriumcarbonat	18,8
45	Natriumsilikat	5,5
50	Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,5
55	Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	31,3
60	Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
65	Wasser, Salze	Rest

DE 198 47 283 A 1

Tabelle 2

Zusammensetzung der Vorgemische [Gew.-%]

Tensidgranulat (Tabelle 1)	62,5	5
Brausesystem (Tabelle 3)	5,0	
Natriumperborat-Monohydrat	15,0	10
TAED	5,0	
Schauminhibitor	3,0	
Polyacrylat	1,0	15
Enzyme	2,0	
Parfüm	0,5	
Wessalith® P (Zeolith A)	1,0	20
Desintegrationshilfsmittel (Cellulose)*	5,0	

25

10

15

20

25

* kompaktierte Cellulose (Teilchengröße: 90 Gew.-% > 400 µm)

Tabelle 3

30

Zusammensetzung und Teilchengröße der Brausesysteme [Gew.-%, mm]

Brausesystem	Rohstoffe	Fraktion	Granulat	
E1	Zitronensäure / Bicarbonat 90% / 10%	0,6 - 1,6 mm	ja	35
V1	Zitronensäure / Bicarbonat 90% / 10%	< 0,6 mm	nein	40
E2	Zitronensäure / Soda 10% / 90%	0,6 – 1,6 mm	ja	45
V2	Zitronensäure / Soda 10% / 90%	< 0,6 mm	nein	50

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Siebzahlen der Aufbereitungskomponenten [Gew.-%]

Siebzahlen [mm]	> 1,6	> 1,2	> 0,8	> 0,6	> 0,4	> 0,2	< 0,2
Tensidgranulat (Tabelle 1)	5	17	47	19	9	3	-
Natriumperborat-Monohydrat	-	24	62	10	4	-	-
TAED	2	39	51	6	2	-	-
Schauminhibitor	-	-	1	2	11	46	40
Enzyme	1	3	89	6	1	-	-
Polyacrylat	-	-	6	8	20	28	38
Wessalith® P (Zeolith A)	-	-	-	-	-	-	100
Desintegrationshilfsmittel (Cellulose)	-	-	62	23	11	2	2

Die Härte der Tabletten wurde nach zwei Tagen Lagerung durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600 ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen.

Die experimentellen Daten zeigen die Tabellen 5 und 6:

Tabelle 5

Waschmittetabletten mit Brausesystem [physikalische Daten]

Tablette	E1	V1	E1'	V1'
Tablettenhärte [N]	31	31	39	39
Tablettenzerfall [sec]	9	17	17	45

Tabelle 6

Waschmittetabletten mit Brausesystem [physikalische Daten]

Tablette	E2	V2	E2'	V2'
Tablettenhärte [N]	30	30	42	38
Tablettenzerfall [sec]	8	15	15	25

Patentansprüche

- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein wasserfrei granulierte Brausesystem enthalten.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das wasserfrei granulierte Brausesystem in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Formkörper enthalten.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge der Teilchen des wasserfrei granulierten Brausesystems Teilchengrößen oberhalb 600 µm aufweisen.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserfrei granulierte Brausesystem ein Granulat aus Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en) mit Acidifizierungsmittel(n) im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 9 bis 9 : 1, enthalten.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie

wasserfrei granulierte, Brausesystem-haltige Compounds enthalten, welche mindestens 60 Gew.-% Brausesystem (Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) und Acidifizierungsmittel), jeweils bezogen auf das Gewicht des Compounds, enthalten, wobei vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge der Compounds Teilchengrößen oberhalb 600 µm aufweisen.

6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpereigengewicht, enthalten. 5
7. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht, beschichtet sind. 10
8. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Wasser bei 30°C in weniger als 60 Sekunden vollständig in ihre Sekundärpartikel zerfallen. 15
9. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Herstellung eines Brausesystems durch wasserfreie Granulation,
 - b) Abmischen des in Schritt a) hergestellten Granulats mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem zu verpressenden Vorgemisch,
 - c) Verpressen zu Formkörpern.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt a) ein oder mehrere Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) mit einem oder mehreren Acidifizierungsmittel(n) trocken miteinander vermischt und einer Preßagglomeration, vorzugsweise einer Walzenkompaktierung, unterworfen werden. 20
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e) mit dem oder den Acidifizierungsmittel(n) im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 9 bis 9 : 1, vermischt und preßagglomeriert werden. 25
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonate und/oder Hydrogencarbonate die Alkalimetallsalze, vorzugsweise die Natriumsalze eingesetzt werden, wobei Natriumhydrogen-carbonat und Natriumcarbonat besonders bevorzugt sind. 25
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Acidifizierungsmittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der bei Raumtemperatur festen organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren eingesetzt werden, wobei Citronensäure besonders bevorzugt ist. 30
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge des in Schritt a) hergestellten Brausesystems Teilchengrößen oberhalb 600 µm aufweisen. 35
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) hergestellte Brausegranolat 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemisches ausmacht. 35
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) hergestellte Brausegranolat in Schritt b) mit mindestens einem tensidhaltigem Granulat zu einem zu verpressenden Vorgemisch mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l, vereinigt wird. 40
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist. 40
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und Gesamt-Tensidgehalte von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 25 Gew.-%, aufweist. 45
19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist. 45
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Vorgemisch zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Vorgemisches, enthält. 50
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikone, AntiredepositionsmitTEL, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält. 55

60

65